

PAT-NO: JP410182767A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10182767 A
TITLE: FILAMENT WINDING PROCESS

PUBN-DATE: July 7, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMAMOTO, TOMIO	
OTANI, KAZUO	
SENDAI, HIDEKI	
SUGITA, SHUICHI	
KAMATA, HIROTOSHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD	N/A
SHOWA DENKO KK	N/A

APPL-NO: JP08357151

APPL-DATE: December 26, 1996

INT-CL C08F299/04 , C08F299/02 , C08L063/10 ,
(IPC): C08L067/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable simple curing of filament wound products by only irradiation with beams safe to human body after impregnating the fiber material with a photopolymerization initiator-containing unsaturated polyester resin and/or a vinyl ester resin and winding the resin-impregnated fiber material.

SOLUTION: (A) A photopolymerization initiator (having the photosensitivity in the visible and near-infrared wavelength areas)-containing (B) unsaturated polyester resin and/or vinyl ester resin is allowed to impregnate into (C) a fiber material (preferably glass fiber, carbon fiber or aramide fiber) and the impregnated fiber is wound and cured by irradiation with the light in the visible or near-infrared areas. The component A is, for example, tetra-n-butylammonium triphenyl-n-butyl borate or acylphosphine oxide. According to this process, the installation for heating and auxiliary facility becomes unnecessary, the curing time is shortened and the wound products can be stored because the wound product does not cure as long as it is not irradiated with light.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

DERWENT- 1998-433933

ACC-NO:

DERWENT- 199838

WEEK:

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Filament **winding** moulding method - comprises **impregnating** fibre material with unsaturated polyester resin and/or vinyl:ester resin containing a photopolymerisation initiator, **winding** moulding and exposing to radiation containing visible lights or near IR ray range

PATENT- SHOWA DENKO KK[SHOW] , SHOWA HIGH
ASSIGNEE: POLYMER CO LTD[SHOP]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0357151 (December 26, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 10182767 A	July 7, 1998	N/A	012	C08F 299/04

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 10182767A	N/A	1996JP- 0357151	December 26, 1996

INT-CL (IPC): C08F299/02, C08F299/04 , C08L063/10 , C08L067/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10182767A

BASIC-ABSTRACT:

A filament **winding** moulding method comprises **impregnating** (C) fibre material with (B) unsaturated polyester resin and/or vinylester resin containing (A) a photopolymerisation initiator, **winding** moulding and exposing to radiation containing visible lights or **near IR** ray range to **cure**. (A) has photosensitivity to visible light range and near IR ray range.

ADVANTAGE - The method is not required heating and cures the resin by only photo-irradiation for a short time. The method only slightly vaporises reactive monomers.

CHOSEN- Dwg.0/0

DRAWING:

TITLE- FILAMENT WIND MOULD METHOD COMPRISE
TERMS: IMPREGNATE FIBRE MATERIAL UNSATURATED
POLYESTER RESIN VINYL ESTER RESIN CONTAIN
PHOTOPOLYMERISE INITIATE WIND MOULD
EXPOSE RADIATE CONTAIN VISIBLE LIGHT
INFRARED RAY RANGE

DERWENT-CLASS: A14 A23 E19

CPI-CODES: A05-D02C; A08-C01; A08-R01; A10-E07B; A11-B09C;
A11-C02B; A11-C02D; A12-S08; E05-G02; E10-
E04M1;

**CHEMICAL-
CODES:**

Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code
B415 B515 B701 B720 B743 B792 B799 B815 B831
G010 G014 G017 G019 G020 G021 G029 G040 G100
G111 G112 G221 G299 H542 H543 J5 J581 J582
M121 M122 M124 M129 M136 M139 M144 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M240 M250 M262 M272 M280 M281 M282 M283
M320 M411 M510 M520 M530 M531 M532 M533
M540 M620 M781 M782 M903 M904 Q132 R042
Markush Compounds 199837-BKO01-K 199837-
BKO01-M 199837-BKO01-U

Chemical Indexing M3 *02* Fragmentation Code
C053 C200 G010 G019 G100 K0 L7 L730 L760 M1
M121 M144 M280 M320 M414 M510 M520 M532
M540 M640 M650 M781 M782 M903 M904 Q132
R042 Markush Compounds 199837-BKO02-K
199837-BKO02-M 199837-BKO02-U

Chemical Indexing M3 *03* Fragmentation Code
F011 F012 F014 F015 F019 F521 F599 G010 G011
G019 G020 G021 G029 G040 G100 G111 G112 G113
G221 G299 H2 H211 H602 H608 H641 H642 K0 K6
K640 M1 M113 M115 M119 M280 M320 M413 M510
M522 M533 M540 M781 M782 M903 M904 Q132
R042 Markush Compounds 199837-BKO03-K
199837-BKO03-M 199837-BKO03-U

Chemical Indexing M3 *04* Fragmentation Code
G031 G033 G038 G060 G623 J5 J562 K0 L9 L951
M210 M211 M240 M283 M320 M415 M510 M520
M530 M541 M781 M782 M903 M904 Q132 R042
Specific Compounds 03348K 03348M 03348U

Chemical Indexing M3 *05* Fragmentation Code
G010 G100 H4 H401 H481 H8 J5 J581 M280 M313
M321 M331 M340 M342 M349 M381 M391 M414
M510 M520 M531 M540 M781 M782 M903 M904
Q132 R042 Specific Compounds 08660K 08660M
08660U

**ENHANCED-
POLYMER-
INDEXING:**

Polymer Index [1.1] 018 ; M9999 M2073 ; L9999
L2391 ; L9999 L2073 ; K9836 K9790 ; K9870
K9847 K9790 ; P0873 P0839 F41 D01 D51 D63

Polymer Index [1.2] 018 ; M9999 M2073 ; L9999
L2391 ; L9999 L2073 ; K9836 K9790 ; K9870
K9847 K9790 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ;
M9999 M2017 ; M9999 M2813 ; M9999 M2186

Polymer Index [1.3] 018 ; N9999 N6053 N6042 ;
B9999 B5129 B4977 B4740 ; B9999 B5243*R
B4740 ; B9999 B4148 B4091 B3838 B3747 ;
B9999 B4046 B3930 B3838 B3747 ; B9999
B3792 B3747 ; ND07 ; K9892

Polymer Index [1.4] 018 ; G2891 D00 Si 4A ;
R05086 D00 D09 C* 4A ; A999 A419 ; S9999
S1070*R

Polymer Index [1.5] 018 ; D01 D11 D10 D19 D18
D31 D76 D50 D90 F27 F26 F23 ; A999 A179 A157
; A999 A771 ; K9870 K9847 K9790 ; K9836
K9790

Polymer Index [1.6] 018 ; D01 D11 D10 D19 D18
D32 D76 D50 D63 D95 F34 P* 5A O* 6A ; A999
A179 A157 ; A999 A771 ; K9870 K9847 K9790 ;

K9836 K9790

**Polymer Index [1.7] 018 ; D01 D11 D10 D19 D18
D33 D76 D50 D63 D94 P* 5A O* 6A ; A999 A179
A157 ; A999 A771 ; K9870 K9847 K9790 ; K9836
K9790**

**Polymer Index [1.8] 018 ; D01 D11 D10 D12 D19
D18 D35 D76 D54 D51 D61*R D95 F10 F07 B* 3A
O* 6A ; A999 A179 A157 ; A999 A771 ; K9870
K9847 K9790 ; K9836 K9790**

**Polymer Index [1.9] 018 ; D01 D11 D10 D19 D18
D33 D76 D50 D61*R D95 F16 B* 3A O* 6A ; A999
A179 A157 ; A999 A771 ; K9870 K9847 K9790 ;
K9836 K9790**

**Polymer Index [2.1] 018 ; P0737*R P0635 H0293
F70 D01 D18 ; S9999 S1070*R ; A999 A419 ;
A999 A782**

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-131310

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182767

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

C 0 8 F 299/04

299/02

C 0 8 L 63/10

67/06

F I

C 0 8 F 299/04

299/02

C 0 8 L 63/10

67/06

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-357151

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 12月26日

(71) 出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町 3 丁目20番地

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門 1 丁目13番 9 号

(72) 発明者 山本 富生

埼玉県本庄市四方田13番地

(72) 発明者 大谷 和男

埼玉県熊谷市久保島673- 8

(72) 発明者 千代 英毅

神奈川県川崎市高津区溝口618- 1

(74) 代理人 弁理士 菊地 精一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィラメントワインディング成形方法

(57) 【要約】

【課題】 人体に安全な光線で短時間で硬化し、加熱装置等の付帯設備を必要とせず、反応性モノマーの揮発をできるだけ抑え、且つ大幅な成形サイクルアップが図れ、同時にポットライフの問題も解決でき、さらに充填材を含有する組成物においても速やかな硬化が可能なフィラメントワインディング成形方法の提供。

【解決手段】 可視光領域及び近赤外光領域に感光性を有する光重合開始剤を含有する不飽和ポリエステル樹脂及び／またはビニルエステル樹脂を、繊維材料に含浸させ、ワインディング成形後、可視光及び近赤外光領域を含む光照射を行い、硬化させるフィラメントワインディング成形方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可視光領域及び近赤外光領域に感光性を有する光重合開始剤(A)を含有する不飽和ポリエステル樹脂及び／またはビニルエステル樹脂(B)を、繊維材料(C)に含浸させ、ワインディング成形後、可視光及び近赤外光領域を含む光照射を行い、硬化させることを特徴とするフィラメントワインディング成形方法。

【請求項2】 繊維材料(C)が、ガラス繊維、カーボン繊維及びアラミド繊維のなかの少なくとも一つを含む繊維材料である請求項1に記載のフィラメントワインディング成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光照射により短時間で硬化が可能なフィラメントワインディング成形方法に関する。更に詳しくは、繊維材料としてガラス繊維を使用した厚物組成物や光透過性に乏しいカーボン繊維、アラミド繊維などを使用した原料組成物でも、加熱する必要性が無く短時間の可視光及び近赤外光の光照射のみで硬化し、反応性モノマーの揮発量を少なく、安全な可視光及び近赤外光を含む光照射で硬化可能な、加熱による後硬化を必要としないフィラメントワイディング成形方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フィラメントワインディング成形法による繊維強化プラスチックの成形は、一般に熱硬化性樹脂を含浸させた繊維材料をマンドレルにワインディングした後、この成形体を加熱硬化してなされる。フィラメントワインディング成形に使用される熱硬化性樹脂の中には、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂などの重合性不飽和基を有する樹脂があるが、通常これら樹脂の硬化は過酸化物触媒系を用いたラジカル重合が行われ、常温から中温硬化用の触媒を使用して室温である程度まで硬化させ後、加熱による後硬化を行ったり、高温硬化用の触媒を使用して加熱硬化を行っている。しかし、この方法では硬化に長時間を要し、大がかりな加熱装置が必要であり、さらに成形性の向上には多数のマンドレルや設備が必要となる。また、常温硬化である程度硬化を進める場合には、原料樹脂の可使時間の調整を行わなければならないため、使用前の硬化や硬化時間の不必要な延長などのトラブルが発生したり、また加熱硬化を必要とする場合には成形時に揮発性を有する反応性モノマー(スチレンモノマーなど)が揮発するため作業現場の環境汚染を招き易く、あるいは加熱装置内でも重合終了までにモノマーが揮発し、樹脂組成物の配合比率の変化による性能の低下、樹脂量の損失と引火等の危険性を招くなどの問題がある。

【0003】これらの欠点を解決する手段として、いくつかの提案がある。まず成形サイクルアップのため特開平4-224929号公報では、マンドレル内部へ生石

灰と水を入れ、その化学反応熱により樹脂の硬化を促進させるという方法が提案されているが、化学反応を利用するために、温度コントロールが困難であるといった問題点もあり、最終的には後硬化の工程が必要な場合があり根本的な解決に至っていない。また、反応性モノマーの揮発の問題に対しては、熱硬化性樹脂中にワックスまたは変性ワックスなどの添加剤を添加する方法の提案がある。この方法によれば反応性モノマーの揮発の問題は緩和ないし克服できるが、ワックスの浮きむらなどによるトラブルや2次接着性の問題は解決できない。

【0004】反応性モノマーの揮発の防止の問題点を解決するために、常温でも速硬化となる光硬化の利用が期待できる。不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂のFRPの光硬化の例としては、特公昭60-8047号公報、特開平6-298818などがあり、アシルフォスフィンオキシドやビスアシルフォスフィンオキシドを開始剤に不飽和ポリエステル樹脂組成物を、高圧水銀灯で12.7mmまで硬化させる例が示されている。しかし、ここでは人体に有害であり、透過性が低い紫外線を利用しているため、成形品がさらに厚くなったり、光が透過しにくい繊維強化材を使用したり、樹脂に顔料などの充填材を含有する場合の例は示されていない。またこの中では350～500nmあるいは300～450nmの光が有効で、光源としては高圧水銀灯や日光が有効であるとしているが、厚物などで有効な500nm以上の長波長を利用した例はない。光硬化をフィラメントワインディング成形に応用とした例としては、Y. O. KAMOTO, Society of Manufacturing Engineers, TECHNICAL PAPER, EM94-111(1994)や特開平5-208451、特開平5-269869、特開平5-24042、特開平6-190933、特開平6-34450などがあるが、いずれも紫外線を使っており照射のみでの完全硬化は得られていない。更に充填材を含有する組成物や厚物の成形には当然問題が残る。したがってこれらの光硬化を利用した成形では、いずれも紫外線から500nm程度の低波長の光を利用するため、光が透過しにくい繊維強化材を使用したり、樹脂に顔料などの充填材を含有する場合、あるいは成形品が厚くなった場合など繊維強化材や充填材に光を吸収されるときは、内部まで十分に硬化させることができない欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした現状を鑑み、人体に安全な光線を利用した光照射のみで短時間で硬化がすることが可能であり、加熱装置等の付帯設備を必要とせず、作業環境を悪化する反応性モノマーの揮発をできるだけ抑え、且つ大幅な成形サイクルアップが図れ、同時に原料熱硬化性樹脂の可使時間(ボットライフ)の問題も解決でき、さらに各種繊維や充填材を含

有する組成物においても速やかな硬化が可能なフィラメントワインディング成形方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) 可視光領域及び近赤外光領域に感光性を有する光重合開始剤(A)を含有する不飽和ポリエステル樹脂及び/またはビニルエステル樹脂(B)を、繊維材料(C)に含浸させ、ワインディング成形後、可視光及び近赤外光領域を含む光照射を行い、硬化させるフィラメントワインディング成形方法、及び(2) 繊維材料(C)が、ガラス繊維、カーボン繊維及びアラミド繊維のなかの少なくとも一つを含む繊維材料である(1)記載のフィラメントワインディング成形方法を開発することにより上記の目的を達成した。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で使用される熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂(以下、両樹脂を併せて樹脂等と呼ぶこともある)のうち、少なくともその一つを使用する。不飽和ポリエステル樹脂の不飽和ポリエステルとしては、公知の方法により製造されるものでよく、具体的には無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸等の重合性不飽和結合を有していない飽和多塩基酸またはその無水物とフマル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸等の重合性不飽和多塩基酸またはその無水物を酸成分とし、これとエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物等の多価アルコールをアルコール成分として反応させて製造されるものである。

【0008】またビニルエステル樹脂(エポキシアクリレート系樹脂)のビニルエステルとしては、公知の方法により製造されるものであり、エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸、例えばアクリル酸またはメタクリル酸を反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレートであり、この場合の原料としてのエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びその高分子量同族体、ノボラック型ポリグリシジルエーテル類などが挙げられる。また飽和ジカルボン酸及び/または不飽和ジカルボン酸と多価アルコールから得られる末端カルボキシル基の飽和ポリエステルまたは不飽和ポリエステルに、エポキシ基を有する α 、 β -不飽和カルボン酸エステルを反応させて得られる飽和ポリエステルまたは不飽和ポ

リエステルのポリエステル(メタ)アクリレートである。

【0009】末端カルボキシルポリエステルに用いる飽和ジカルボン酸としては、活性不飽和基を有していないジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸などが挙げられる。不飽和ジカルボン酸としては、活性不飽和基を有しているジカルボン酸、例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸などが挙げられる。多価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物などの多価アルコールなどが挙げられる。ポリエステル(メタ)アクリレートの製造に用いるエポキシ基を有する α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとしては、グリシジルメタクリレートが代表例として挙げられる。

【0010】樹脂等に用いられる不飽和ポリエステルあるいはビニルエステルは、不飽和度の比較的高いものが好ましく、不飽和基当量(不飽和基1個当たりの分子量)が100~800程度のものを用いる。不飽和基当量100未満のものは合成できない。しかし不飽和基当量が800を超えると高硬度の硬化物が得られない。

【0011】本発明において使用される不飽和ポリエステル樹脂あるいはビニルエステル樹脂は、通常、前記の不飽和ポリエステルあるいはビニルエステルにスチレンモノマーなどの反応性モノマーを配合したものである。本発明の樹脂等に配合される反応性モノマーは、複合材料を製造する際に樹脂の粘度を下げることにより、繊維材料、顔料、フィラーなどとの混練性、含浸性を高め、かつ成形製品の硬度、強度、耐薬品性、耐水性等を向上させるために重要である。反応性モノマーの配合量としては不飽和ポリエステル及び/またはビニルエステル100重量部に対して10~250重量部、好ましくは20~100重量部配合される。配合量が10重量部未満では、樹脂等が高粘度のため成形困難となり、一方250重量部を超える量では、高硬度の製品が得られず、耐熱性が不足し、FRP材料として好ましくない。この場合、スチレンモノマーの一部または全部を、クロルスチレン、メチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等の他の重合性モノマーを本発明の主旨を損なわぬ範囲で代替し、使用することも可能である。

【0012】本発明で使用されるロービング繊維強化材は、有機及び/または無機繊維であり、例えばガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポリエチレンテレフタレ

ート繊維、ビニロン繊維等の公知のものが使用される。むろんこれらの繊維を組み合わせ使用してもよく、その使用量は一般に成形品の10～80容量%、好ましくは40～70容量%である。ロービング繊維強化材が80容量%を超えると樹脂を均一に含浸した成形品を得にくくなり、10容量%を下回ると成形品の機械的強度が低下する。

【0013】本発明に必要に応じて使用される顔料としては特に制限されないが、例えば有機顔料及び無機顔料を挙げることができ、その使用量は重合硬化性を考慮すると樹脂等100重量部に対して0～20重量部、好ましくは0～10重量部である。

【0014】本発明に使用される光重合開始剤(A)としては、可視光領域に感光性を有するもの及び近赤外光領域に感光性を有するものを使用する。可視光が透過し易い配合系でも厚さが厚くなったり、また可視光が透過し難い配合系では可視光重合開始剤に加えて近赤外重合開始剤を組み合わせることにより、可視光硬化と近赤外硬化の併用で速硬化することができる。

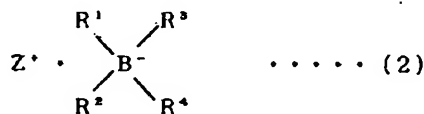
【0015】本発明に使用される近赤外光領域に感光性を有する光重合開始剤としては、特に制限されないが、特開平3-111402号公報、特開平3-179003号公報、特開平4-146905号公報、特開平4-261405号公報、特開平4-261406号公報、特開平5-194619号公報等に詳細に記載されている陽イオン染料とホウ素系化合物との組み合わせなどが挙げられる。

【0016】近赤外光領域に感光性を有する光重合開始剤としては、例えば一般式(1)



(式中、 D^+ は近赤外光領域に感光性を有するメチン、ポリメチン、シアニン、キサンテン、オキサジン、チアジン、アリールメタン、ピリリウム系色素陽イオンであり、 A^- 各種陰イオンを示す。)で表される近赤外光領域に吸収を持つ陽イオン染料と、一般式(2)

【化1】



(式中、 Z^+ は近赤外光領域に感光性を有しない任意の陽イオンを示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基、置換シリル基を示す。)で表されるホウ素系化合物を組合せた光重合開始剤が好ましい。陽イオン染料「 D^+ 」の具体例を表1に示す。

【0017】

【表1】

【0018】陽イオン「 Z^+ 」の例としては、可視光及び近赤外光領域に感光性を有しない4級アンモニウム陽イオン、4級ピリジニウム陽イオン、キノリニウム陽イオン、ジアゾニウム陽イオン、テトラゾリウム陽イオン、ホスホニウム陽イオン、(オキソ)スルホニウム陽イオン、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム等の金属陽イオン、フラビリウム、ピラニウム塩等の酸素原子上に陽イオン電荷を持つ(有機)化合物、トロピニウム、シクロプロピリウム等の炭素陽イオン、ヨードニウム等のハロゲン陽イオン、砒素、コバルト、パラジウム、クロム、チタン、スズ、アンチモン等の金属化合物の陽イオン等が挙げられる。このホウ素化合物は陽イオン染料の色を消色するために組合わせて使用するものであり、陰イオンが同じであっても陽イオンは(D^+)と異なるものを使用することが必要である。

【0019】一般式(1)で表される陽イオン染料のカウンターアニオンである A^- は、p-トルエンスルホネートイオン、有機カルボキシレートイオン、パークロレートイオン、ハライドイオン等の任意のイオンであるが、一般式(3)

【化2】



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基または置換シリル基を示す。)で表される4配位ホウ素陰イオンが特に好ましい。

【0020】上記一般式(1)の陽イオン染料と、一般式(1)における A^- が一般式(2)で示されるホウ素系化合物を併用することで近赤外光によって分解反応が起こり、陽イオン染料の色が消色するとともに重合が開始され、比較的波長が長い近赤外光の高い光透過性のために、従来の紫外領域の光では硬化が困難であった比較的肉厚の成形品あるいは繊維材料、充填材などの入った複合材でもより早く光硬化することができるようになった。光重合開始剤として使用する陽イオン染料の色は消色反応により無色化されるが、消色反応は不可逆反応であるので陽イオン染料の色が硬化物の色相を損なうことがない。

【0021】一般式(1)で示される陽イオン染料と一般式(2)で示されるホウ素系化合物の比率は任意であるが、10/1～1/50(重量比)の範囲が好まし

い。なお硬化反応及び色素の消色反応を効率的に行わせるためには、ホウ素系化合物をやや多く使用することが好ましく、1/1～1/50（重量比）の範囲が特に好ましい。一般式（1）の陽イオン染料と一般式（2）のホウ素系化合物の比が1/1未満では陽イオン染料の消色反応が完全に行われず、硬化物の色相を損なうことがあり、一方1/50を超える範囲ではホウ素系化合物が析出し、十分な重合反応が行われない。

【0022】可視光領域に感光性を有する可視光重合開始剤としては、例えば紫外光から可視光領域まで感光性を有する公知の光開始剤を使用することができ、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（商品名Darocur 1173、チバガイギー（社）製）と、ビス（2, 6-ジメトキシベンジル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド（チバガイギー（社）製）を75/25（重量比）の割合で混合された、商品名イルガキュア-1700（チバガイギー（社）製）、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド（商品名Lucirin TPO、BASF（社）製）、Darocur 1173とLucirin TPOを50/50（重量比）の割合で混合された商品名Darocur 4265などに代表される市販されているアシルホスフィンオキサイド系化合物を挙げることができる。また山岡ら、「表面」、27（7）、548（1989）、佐藤ら、「第3回ポリマー材料フォーラム要旨集」、IBP18（1994）に記載のNカンファーキノ、ベ

ンジル、トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、メチルチオキサントン、ビスペンタジフェニルチタニウムジ（ペンタフルオロフェニル）等の単独での可視光重合開始剤の他、有機過酸化物／色素系、ジフェニルヨードニウム塩／色素、ビミダゾール／ケト化合物、ヘキサアリールビミダゾール化合物／水素供与性化合物、メルカプトベンゾチアゾール／チオビリリウム塩、金属アレン／シアニン色素の他、特公昭45-37377号公報に記載のヘキサアリールビミダゾール／ラジカル発生剤等の公知の複合開始剤系を挙げることができる。可視光重合開始剤としては380～780 nmの波長域に感光性を有する光重合開始剤系であれば良く、それらを組み合わせて使用しても良い。

【0023】前述の近赤外光重合開始剤の組み合わせと同様、可視光領域に感光性を有する光重合開始剤においても、可視光吸収陽イオン染料とホウ素系化合物との組み合わせを光重合開始剤として用いることもできる。その際に用いる可視光吸収陽イオン染料の例としては、陽イオン染料の陽イオン部分として有効な成分の構造を表2に挙げることができる。なおこの場合陰イオンは、近赤外光領域に感光性を有する光重合開始剤と同様に、p-ートルエンスルホネートイオン、有機カルボキシレートイオン、パークロレートイオン、ハライドイオン等の任意のイオンであってもよい。好ましくは一般式（2）で示される4配位ホウ素陰イオンの化合物である。

【0024】

【表2】

番号	構造	λ_{max} (CHCl ₃)
1		428 nm
2		450 nm
3		492 nm
4		542 nm
5		568 nm
6		590 nm
7		640 nm
8		589 nm

【0025】近赤外光重合開始剤と可視光重合開始剤とを組合わせた光重合開始剤の使用量は、樹脂等の種類、強化繊維の種類、量、顔料あるいは充填材の種類、配合量、成形品の厚み等によって最適値が異なるが、一般には樹脂等100重合部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.05~15重量部である。光重合開始剤組成物の使用量が0.01重量部未満では重合が不十分になり易く、また20重合部を超える量では経済的に不利な上、硬化物の物性低下などが起こる。

【0026】光重合開始剤中の近赤外光重合開始剤と可視光重合開始剤の組成比は、重量比で0.1/5~5/0.1、好ましくは0.5/5~5/0.5である。透過性の優れた近赤外光領域に感光性を有する近赤外光重

* 合開始剤の比率がこの範囲よりも少なすぎる場合は、可視光の透過しにくい組成物の硬化が不十分となり易く、また可視光硬化剤の比率がこの範囲よりも少なすぎる場合は、硬化に時間がかかる。近赤外光重合開始剤、可視光重合開始剤共にその比率がこの範囲よりも多すぎる場合は、経済的に不利な上、硬化物の物性低下などが起こる。

【0027】近赤外光重合開始剤としてその一例である一般式(1)の陽イオン染料と一般式(2)のホウ素系化合物を使用する場合は、その組成比は任意であるが、重量比で10/1~1/50の範囲が好ましい。硬化反応及び色素の消色反応を効率的に行わせるためにはホウ素系化合物をやや多く使用することが好ましく、1/1

～1/50の範囲が特に好ましい。一般式(1)の陽イオン染料と一般式(2)のホウ素系化合物の比が1/1

未満では陽イオン染料の消色反応が完全に行われず、硬化物の色相を損なうことがあり、一方1/50を超える範囲ではホウ素系化合物が析出し、十分な重合反応が行われない。

【0028】本発明において、近赤外光とは780～1200nmの波長領域の光線、可視光とは380～780nmの波長領域の光線を示す。本発明の成形方法に使用される光源としては、380～1200nmの波長領域の光を出す光源であればよく、例えばメタルハライドランプ、キセノンランプ、近赤外光ランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、白熱灯、陽光ランプ、太陽光などを使用することができる。更にこれら各種ランプを組み合わせて使用することもできる。また、より早い硬化速度を得るためには、エネルギー順位の高い短波長の領域の光が有効であるが、樹脂組成物の厚さが厚いとき、あるいは短波長領域の光を透過しにくいカーボン繊維、アラミド繊維等の繊維強化材や顔料、充填材などを使用した場合は、裏面が完全硬化し難い。この場合には380nm以上の波長で長波長領域に分布の多い光の照射が有効であり、ハロゲンランプ、近赤外光ランプ、赤外ランプなどの使用が好ましい。

【0029】照射時間としては、光源の有効波長、ランプなど光源の出力、照射距離、組成物の厚さ、充填物の量により異なるため、一概に規定できないが、0.01時間以上、好ましくは0.05時間以上となるようにすればよい。

【0030】本発明の、フィラメントワインディング成形方法においては、可視光及び/または近赤外光に感光性を有する光重合性触媒を使用して、ワインディング終了後に可視光及び/または近赤外光を含む可視光を照射することにより、加熱装置等付帯設備を必要とせず、短時間で硬化が可能で、大幅な成形サイクルアップをすることができ経済性に優れている。特に光照射をしないかぎり硬化が進行しないので遮光しておけば可使時間の長い樹脂組成物であり、ワインディングと硬化工程を分離することにより安定した操業が可能となる。また、反応性モノマーの揮発に伴う作業環境の悪化が解決でき、各種繊維を充填した組成物においても硬化することが可能であり、さらに紫外線などの人体に危険性のある光源を使用しなくとも成形体を硬化できるため安全性も高い成形方法である。

【0031】

【実施例】以下に示す実施例、比較例により、本発明の内容を詳細に説明するが、各実施例、比較例中の「部」、「%」は重量基準を示す。

(実施例1) ビニルエステル樹脂〔商品名リボキシR-802：昭和高分子(株)製〕：100部に、1, 1, 5, 5-テトラキス(p-ジフェニルアミノフェニル)

-2, 4-ペンタジエニル・トリフェニル-n-ブチルボレート〔昭和電工(株)製：以下IRBと略す。：近赤外光吸収陽イオン染料〕：0.1部、テトラ-n-ブチルアンモニウム・トリフェニル-n-ブチルボレート〔昭和電工(株)製：以下P3Bと略す。ホウ素化合物〕：0.5部〔IRB/P3Bの組み合わせた近赤外光領域に感光性を有する光重合開始剤〕、紫外光から可視光領域まで感光性を有するアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤〔商品名 ルシリンTPO：BAS F(株)製、以下TPOと称す。〕：2.0部を混合したものを、ガラスロービング〔4026TX：日東紡(株)製〕に含浸させ、ガラスロービング含有率50vol%となるようにその後十分に余剰樹脂を除き、樹脂の含浸したガラスロービングを平板状のマンドレルに厚さが20mmとなるまで、マンドレル回転速度24回転/分で繊維が一方向となるようにワインディングを行った。ワインディング終了後、マンドレルを回転速度24回転/分で回転させながら、380～1200nmの波長領域を含む光源である、2KWメタルハライドランプ〔商品名 ダイナビーム2：東芝ライテック(株)製：以下ランプ1と称す。〕を使用して1mの距離で光照射したところ60分で硬化した。裏面の最高温度は42℃になった。JIS K-6911によるバーコル硬度の測定を934-1型で行い、また曲げ強度も測定したところ、バーコル硬度、曲げ強度は実用レベルにあり、表裏の差は全くなかった。その結果を表3に示す。

【0032】(比較例1) ビニルエステル樹脂、商品名リボキシR-802〔昭和高分子(株)製〕：100部に、TPO：2.0部を混合したものを使用する以外は、実施例1と全く同様の操作を行ったが、120分間光照射しても裏面の硬化が出来なかった。裏面の最高温度は55℃になった。

【0033】(実施例2) 不飽和ポリエステル樹脂〔商品名G-200：昭和高分子(株)製〕：100部にIRB：0.1部、P3B：0.5部、紫外光から可視光領域まで感光性を有するアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤〔商品名 イルガキュア-1700：チバガイギー(株)製、以下I-1700と称す。〕：2.0部を混合し、さらにグレーの顔料〔商品名 リゴラックカラーRC843グレー(昭和高分子(株)製)：0.5部を混合したものを、ガラスロービング〔4026TX：日東紡(株)製〕に含浸させ、その後十分に余剰樹脂を除き、ガラスロービング含有量が約50vol%にした樹脂の含浸したガラスロービングを、平板状のマンドレルに厚さが10mmとなるまで、マンドレル回転速度24回転/分で繊維が一方向となるようにワインディングを行った。ワインディング終了後、マンドレルを回転速度24回転/分で回転させながら、ランプ1を使用して光照射したところ40分で硬化した。裏面の最高温度は39℃になった。JIS K-6

911によるバーコル硬度の測定を934-1型で行い、また曲げ強度も測定したところ、バーコル硬度、曲げ強度は実用レベルにあり、裏表の差は全くなかった。その結果を表3に示す。

【0034】(比較例2)不飽和ポリエステル樹脂〔商品名G-200：昭和高分子(株)製〕：100部にI*

*-1700：2.0部を混合したものを使用した以外は、実施例2と全く同様の操作を行ったが、この組成物は80分間照射しても裏面までの硬化が出来なかった。裏面の最高温度は43℃になった。

【0035】

【表3】

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2
樹 脂	R-802	R-802	G-200	G-200
顔 料	-	-	RC843ブルー	RC843ブルー
繊維材料	ガラス ロービング	ガラス ロービング	ガラス ロービング	ガラス ロービング
開 始 剤	IRB/P3B /TPO	TPO	IRB/P3B/ I-1700	I-1700
厚さ(mm)	20	20	10	10
光 源	紫外線	紫外線	紫外線	紫外線
照 射 時 間 (分)	60	120	40	80
裏面温度(℃)	42	55	39	43
曲 げ 強 度 (MPa)	630	測定不能	690	測定不能
曲げ弾性率 (GPa)	31	測定不能	30	測定不能
BH (表/裏)	55/56	50/測定不能	56/55	22/測定不能

【0036】(実施例3)ビニルエステル樹脂〔商品名リボキシH-630：昭和高分子(株)製〕：100部に、IRB：0.1部、P3B：0.5部、I-1700：1.0部を混合したものを、カーボンロービング〔商品名 トレカT300B：6000-50B：東レ(株)製〕に含ませ、その後十分に余剰樹脂を除き、カーボンロービング含有量が50vol%になるように樹脂の含浸したガラスロービングを、平板状のマンドレルに厚さが2mmとなるまで、マンドレル回転速度24回転/分で繊維が一方向となるようにワインディングを行った。ワインディング終了後、マンドレルを回転速度24回転/分で回転させながら、ランプ1を使用して1mの距離で、照射したところ40分で硬化した。裏面の最高温度は40℃になった。JIS K-6911によ

※るバーコル硬度の測定を934-1型で行ったところ、バーコル硬度は表裏の差はなく実用レベルであった。その結果を表4に示す。

40 【0037】(比較例3)ビニルエステル樹脂〔商品名リボキシH-630：昭和高分子(株)製〕：100部にI-1700：1.0部を混合したものを使用することと照射にランプ1のみを使用した以外は、実施例3と全く同様の操作を行ったが、80分間照射しても裏面の硬化が出来なかった。裏面の最高温度は43℃になった。

【0038】(実施例4)ビニルエステル樹脂〔商品名リボキシR-808：昭和高分子(株)製〕：100部に、光重合開始剤IRB：0.1部、P3B：0.5部、I-1700：1.0部を混合したものを、アラミ

ドロービング〔商品名 テクノーラT-240: 帝人(株)製〕に含浸させ、その後十分に余剰樹脂を除き、アラミドロービング含有量が50vol%になるようにした樹脂の含浸したアラミドロービングを、平板状のマンドレルにマンドレル回転速度24回転/分で厚さが3mmとなるまで、繊維が一方向となるようにワインディングを行った。ワインディング終了後、マンドレルを回転速度24回転/分で回転させながら、ランプ1を使用して1mの距離で、光照射したところ30分で硬化した。裏面の最高温度は41℃になった。JIS K-6109 11によるバーコル硬度の測定を934-1型で行った*

*たところ、バーコル硬度は表裏の差は全くなく実用レベルにあった。その結果を表4に示す。

【0039】(比較例4) ビニルエステル樹脂〔商品名 リボキシR-808: 昭和高分子(株)製〕: 100部にI-1700: 1.0部を混合したものを使用することと光照射にランプ1のみを使用した以外は、実施例4と全く同様の操作を行ったが、80分間光照射しても裏面までの硬化が出来なかった。裏面の最高温度は45℃になった。

【0040】

【表4】

	実施例3	比較例3	実施例4	比較例4
樹 脂	H-630	H-630	R-808	R-808
顔 料	-	-	-	-
繊維材料	カーボン ロービング	カーボン ロービング	アラミド ロービング	アラミド ロービング
開 始 剤	IRB/P3B/ I-1700	I-1700	IRB/P3B/ I-1700	I-1700
厚さ(mm)	2	2	3	3
光 源	メタルハライド	メタルハライド	メタルハライド	メタルハライド
照射時間(分)	40	80	40	80
裏面温度(℃)	40	43	41	45
曲げ強度(MPa)	1430	測定不能	570	測定不能
曲げ弾性率(GPa)	93	測定不能	43	測定不能
BH(表/裏)	65/66	38/測定不能	55/56	26/測定不能

【0041】

【発明の効果】本発明は、光重合開始剤(A)を含有する不飽和ポリエステル樹脂及び/またはビニルエステル樹脂(B)を、繊維材料(C)に含浸させ、ワインディング成形後、可視光及び近赤外光領域を含む光照射を行い、硬化させるフィラメントワインディング成形方法である。光源としては、人体に悪影響のある紫外線を使用せずに、簡単に入手できるメタルハライドランプ、ハロゲンランプ、太陽光などの安全度の高い光源を使用でき、この光で十分に速やかに硬化できるにもかかわらず

※ず、遮光しておけば可使時間の長い安定した樹脂組成物である。また繊維材料、顔料、充填材などが配合された不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂組成物を使用した場合、あるいは厚物の成形体であっても、紫外線よりはるかに透過性に優れている可視光及び近赤外光を照射することにより常温で硬化でき、かつ過酸化系重合開始剤を使用し、加熱硬化した時と比較して同等以上の硬い成形体を得ることができる。なお含浸後すぐにワインディングをしてもワインディング中及び光を照射するまでの時間に後含浸が進行し、十分に含浸

した材料になり、硬化反応が十分に行われる。更に常温で硬化することができるため、不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂中の反応性モノマーの揮散を低く抑えることができるので作業環境の悪化を防止でき*

*ること並びに生産性が高く、エネルギーの消費も少なくて済むところからトータルコストを低く抑えることができる優れた成形方法である。

【表1】

番号	構造	λ_{max} (TMPT)
1		820nm
2		830nm
3		822nm
4		768nm
5		748nm
6		785nm
7		828nm

【表1】

番号	構 造	λ_{max} (TMPT)
8		787 nm
9		819 nm
10		1080 nm

λ は吸収波長を表わす。Phはフェニル基を表わす。

TMPTはトリメチロールプロパントリメタクリレートを表わす。

【手続補正書】

【提出日】平成9年6月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】可視光領域に感光性を有する可視光重合開始剤としては、例えば紫外光から可視光領域まで感光性を有する公知の光開始剤を使用することができ、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(商品名Darocur 1173、チバガイギー(社)製)と、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド(チバガイギー(社)製)を75/25(重量比)の割合で混合された、商品名イルガキュア-1700(チバガイギー(社)製)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(商品名Lucirin TPO、BASF(社)製)、Darocur1173とLucirin TPOを50/5

0(重量比)の割合で混合された商品名Darocur 4265などに代表される市販されているアシルフォスフィンオキシド系化合物を挙げることができる。また山岡ら、「表面」、27(7)、548(1989)、佐藤ら、「第3回ポリマー材料フォーラム要旨集」、IBP18(1994)に記載のNカンファーキノン、ペンジル、トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、メチルチオキサントン、ジシクロペンタジエニルチタニウムジ(ペンタフルオロフェニル)等の単独での可視光重合開始剤の他、有機過酸化物/色素系、ジフェニルヨードニウム塩/色素、ビミダゾール/ケト化合物、ヘキサアリアルビミダゾール化合物/水素供与性化合物、メルカプトベンゾチアゾール/チオピリリウム塩、金属アレン/シアニン色素の他、特公昭45-37377号公報に記載のヘキサアリアルビミダゾール/ラジカル発生剤等の公知の複合開始剤系を挙げることができる。可視光重合開始剤としては380~780nmの波長域に感光性を有する光重合開始剤系であれば良く、それらを組み合わせて使用しても良い。

フロントページの続き

(72)発明者 杉田 修一

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和
電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 鎌田 博稔

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和
電工株式会社総合研究所内

[JP,10-182767,A(1998)]

Machine Translation

Japanese (PDF)

File Wrapper Information

FULL CONTENTS CLAIM + DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART
EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE CORRECTION
OR AMENDMENT

[Translation done.]

— claims textile
indicate material

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 05:51:11 JST 12/15/2005

Dictionary: Last updated 11/11/2005 / Priority: 1. Chemistry / 2. Mechanical engineering / 3. Mathematics/Physics

FULL CONTENTS

[Claim(s)]

[Claim 1] [the unsaturated polyester resin and/or vinyl ester resin (B) containing the photopolymerization initiator (A) which has photosensitivity to a visible light field and a near-infrared light field] The filament-winding-moulding method which textile materials (C) are infiltrated, performs the optical exposure including visible light and a near-infrared light field after winding shaping, and is characterized by making it harden.

[Claim 2] The filament-winding-moulding method according to claim 1 that textile materials (C) are textile materials containing at least one in glass fiber, carbon fiber, and an aramid fiber.

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the filament-winding-moulding method which can be hardened by optical exposure for a short time. Furthermore, it is textile materials in detail. Carbon fiber lacking in the thick material constituent and light transmittance state which use glass fiber, The raw material constituent which uses an aramid fiber etc. does not have the necessity of heating, either, and is hardened only by the optical exposure of short-time visible light and near-infrared light. It is few in the amount of volatilization of a reactive monomer, and is related with the filament WADINGU shaping method which does not need the postcure by heating which can be hardened by the optical exposure containing safe visible light and near-infrared light.

[0002]

[Description of the Prior Art] After carrying out the winding of the textile materials into which the thermosetting resin was generally infiltrated to a mandrel, shaping of the fiber reinforced plastics by a filament-winding-moulding method carries out heating hardening of this Plastic

solid, and is made. In the inside of the thermosetting resin used for filament winding moulding Although there is resin which has polymerization nature unsaturation machines, such as a unsaturated polyester resin and a vinyl ester resin Usually, the radical polymerization which used the peroxide catalyzer system is performed, hardening of these resin is stiffened from ordinary temperature to the grade which is a room temperature using the catalyst for moderate temperature hardening, postcure by heating is performed or the back is performing heating hardening using the catalyst for elevated-temperature hardening. However, by this method, hardening takes a long time, large-scale heating apparatus is required and many mandrels and equipment are further needed for improvement in moldability. Moreover, when advancing grade hardening which is room temperature setting, it is, [troubles, such as hardening before an activity and unnecessary extension of hardening time, occur, or] in order to have to adjust working life of raw resin Moreover, since the reactive monomers (styrene monomer etc.) which have volatility at the time of shaping volatilize when you need heating hardening, it is easy to cause the environmental pollution of a work site. Or a monomer volatilizes by termination of a polymerization also within heating apparatus, and there are problems, such as causing danger by change of the rate of a compounding ratio of a resin composition object, such as lowering of the engine performance, loss of the amount of resin, and ignition.

[0003] There are some proposals as a means to solve these defects. At JP,H4-224929,A, it is first because of a molding cycle rise, Although the method of putting in quicklime and water inside a mandrel and promoting hardening of resin with the chemical reaction heat is proposed In order to use a chemical reaction, the trouble of being difficult also has temperature control, and the process of postcure may be eventually required and it has not resulted in the fundamental settlement. Moreover, to the problem of volatilization of a reactive monomer, there is a proposal of the method of adding additives, such as a wax or a denaturation wax, in a thermosetting resin. According to this method, the problem of volatilization of a reactive monomer can be eased or conquered, but the trouble by the float nonuniformity of a wax etc. and the problem of a secondary adhesive property are unsolvable.

[0004] In order to solve the trouble of prevention of volatilization of a reactive monomer, utilization of the photo-curing which turns into is cured fast also in ordinary temperature is expectable. As the example of the photo-curing of FRP of a unsaturated polyester resin or a vinyl ester resin, There are JP,S60-8047,B, JP,6-298818,A, etc. and the example which makes an initiator harden an unsaturated polyester resin composition to 12.7mm with a high pressure mercury vapor lamp is shown in acyl phosphoretted hydrogen oxide or bis-acyl phosphoretted hydrogen oxide. However, since the ultraviolet radiation whose permeability it is harmful to a human body here, and is low is used, the example in the case of mold goods becoming still thicker, using the fiber reinforcement which light cannot penetrate easily, or containing fillers, such as a pigment, to resin is not shown. Moreover, in this although [light (350-500nm or 300-

450nm)] it is effective and a high pressure mercury vapor lamp and Nikko are effective as a light source, there is no example which used the effective long wavelength of 500nm or more by the thick material etc. As an example which made photo-curing filament winding moulding with application Y. OKAMOTO, Society of Manufacturing Engineers, TECHNICAL Although there are PAPER, EM 94-111 (1994), JP,5-208451,A, JP,5-269869,A, JP,5-24042,A, JP,6-190933,A, JP,6-34450,A, etc., All are using ultraviolet radiation and the complete cure only in an exposure is not obtained. Furthermore, naturally a problem remains in shaping of the constituent and thick material containing a filler. Therefore, it is by shaping using such photo-curing, [in order that all may use the about 500nm light of low wavelength from ultraviolet radiation, use the fiber reinforcement which light cannot penetrate easily, or] When it contained fillers, such as a pigment, to resin, or when mold goods became thick and light was absorbed by fiber reinforcement and the filler, there was a defect which cannot fully be stiffened to a core.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention can be carried out by hardening in view of such the actual condition for a short time only by the optical exposure using a beam of light safe for a human body. Do not need incidental facilities, such as heating apparatus, but volatilization of the reactive monomer which gets worse a work environment is suppressed as much as possible. And a steep molding cycle rise can be aimed at, the problem of the working life (pot life) of a raw material thermosetting resin can also be solved simultaneously, and it aims at offering the filament-winding-moulding method in which prompt hardening is possible also in the constituent which contains various fiber and a filler further.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention (1) [the unsaturated polyester resin and/or vinyl ester resin (B) containing the photopolymerization initiator (A) which has photosensitivity to a visible light field and a near-infrared light field] Infiltrate textile materials (C) and the optical exposure including visible light and a near-infrared light field is performed after winding shaping. The filament-winding-moulding method to stiffen and (2) The above-mentioned object was attained by developing the filament-winding-moulding method given in (1) that textile materials (C) are textile materials containing at least one in glass fiber, carbon fiber, and an aramid fiber.

[0007]

[Embodiment of the Invention] As a thermosetting resin used by this invention, one of them is used at least among a unsaturated polyester resin and a vinyl ester resin (both resin may be hereafter called resin etc. collectively). As unsaturated polyester of a unsaturated polyester resin It is manufactured by a well-known method and is specifically easy. Phthalic anhydride, Isophthalic acid, terephthalic acid, a tetrahydrophthalic acid, adipic acid, The saturation polybasic

acid which does not have polymerization nature unsaturated bonds, such as sebacic acid, or its anhydride and fumaric acid, Polymerization nature unsaturation polybasic acid, such as maleic anhydride, maleic acid, and itaconic acid, or the anhydride of those is used as an acid component. This, ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, Dipropylene glycol, 1, 2-butanediol, 1, 3-butanediol, 1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, the 2-methyl 1, 3-propanediol, Polyhydric alcohols, such as the 2 and 2-dimethyl 1, 3-propanediol, cyclohexane 1, 4-dimethanol, an ethyleneoxide addition product of bisphenol A, and a propylene oxide addition product of bisphenol A, are made to react as an alcoholic component, and it is manufactured. [0008] moreover, as vinyl ester of a vinyl ester resin (epoxy acrylate system resin) It is manufactured by a well-known method and to an epoxy resin Unsaturated monobasic acid, For example, it is epoxy (meta) acrylate obtained by making acrylic acid or methacrylic acid react, and bisphenol A diglycidyl ether and its amount homolog of Polymer Division, novolak type Pori glycidylethers, etc. are mentioned as an epoxy resin as a raw material in this case. [moreover, saturated polyester or unsaturated polyester of a terminal carboxyl group obtained from saturation dicarboxylic acid and/or unsaturation dicarboxylic acid, and a polyhydric alcohol] It is polyester (meta) acrylate of saturated polyester or unsaturated polyester obtained by making alpha and beta-unsaturated carboxylic acid ester which has an epoxy group react. [0009] As saturation dicarboxylic acid used for end carboxyl polyester, the dicarboxylic acid which does not have an activity unsaturation machine, for example, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, a tetrahydrophthalic acid, adipic acid, sebacic acid, etc. are mentioned. As unsaturation dicarboxylic acid, the dicarboxylic acid which has an activity unsaturation machine, for example, fumaric acid, maleic acid, maleic anhydride, itaconic acid, etc. are mentioned. As a polyhydric alcohol component, for example Ethylene glycol, propylene glycol, Diethylene glycol, dipropylene glycol, 1, 2-butanediol, 1, 3-butanediol, 1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, Polyhydric alcohols, such as the 2-methyl 1, 3-propanediol, 2, and 2-dimethyl 1, 3-propanediol, cyclohexane 1, 4-dimethanol, an ethyleneoxide addition product of bisphenol A, and **** with propylene oxide of bisphenol A, etc. are mentioned. As alpha which has the epoxy group used for manufacture of polyester (meta) acrylate, and beta-unsaturated carboxylic acid ester, glycidyl methacrylate is mentioned as an example of representation. [0010] The comparatively high thing of a degree of unsaturation of unsaturated polyester or vinyl ester used for resin etc. is desirable, and that whose unsaturation machine equivalent (unsaturation machine molecular weight per piece) is 100 to about 800 is used for it. A with an unsaturation machine equivalent of less than 100 thing is uncompoundable. However, if an unsaturation machine equivalent exceeds 800, the hardened material of higher hardness will not be obtained. [0011] The unsaturated polyester resin or vinyl ester resin used in this invention usually blends reactive monomers, such as a styrene monomer, with aforementioned unsaturated polyester

or vinyl ester. When the reactive monomer blended with resin of this invention etc. manufactures a composite material, in order that it may raise kneading nature with textile materials, a pigment, a filler, etc., and impregnating ability and may raise the hardness of shaping products, hardness, chemical resistance, a water resisting property, etc. by lowering the viscosity of resin, it is important. receiving an unsaturated polyester and/or vinyl ester 100 weight part as loadings of a reactive monomer -- a 10 - 250 weight part -- 20-100 weight part combination is carried out preferably. Under in 10 weight parts, since resin etc. is hyperviscosity, it becomes difficult to fabricate loadings, in the amount exceeding 250 weight parts on the other hand, the product of higher hardness is not obtained, but heat-resisting properties run short, and it is not desirable as an FRP material. In this case, it is also possible to substitute for other polymerization nature monomers, such as KURORU styrene, methyl methacrylate, and ethylene glycol dimethacrylate, in the range which does not spoil the main point of this invention, and to use a part or all of a styrene monomer.

[0012] The roving fiber reinforcement used by this invention are organicity and/or inorganic fiber, for example, well-known things, such as glass fiber, carbon fiber, an aramid fiber, a polyethylene terephthalate fiber, and Vinyon fiber, are used. of course -- you may use it combining these fiber -- the amount used -- general -- 10- of mold goods -- 80 volume % is 40-70 volume % preferably. If it becomes difficult to obtain the mold goods which sank in resin uniformly when roving fiber reinforcement exceeded 80 volume % and is less than 10 volume %, the mechanical hardness of mold goods will fall.

[0013] receiving 100 weight parts, such as resin, if an organic pigment and an inorganic pigment can be mentioned, for example and the amount used takes polymerization curing nature into consideration although not restricted especially as a pigment used if needed by this invention -- 0 - 20 weight part -- it is 0 - 10 weight part preferably.

[0014] As a photopolymerization initiator (A) used for this invention, what has photosensitivity is used for the thing which has photosensitivity to a visible light field, and a near-infrared light field. The combination system which visible light tends to penetrate can also be cured fast by concomitant use of visible photo-curing and near-infrared hardening, when thickness becomes thick and combines a near-infrared polymerization initiator by the combination system which visible light cannot penetrate easily in addition to a visible photopolymerization initiator.

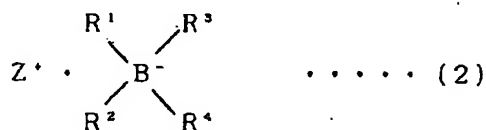
[0015] As a photopolymerization initiator which has photosensitivity to the near-infrared light field used for this invention Although not restricted in particular, JP,H3-111402,A, JP,H3-179003,A, The combination of the cation color and boron system compound which are indicated in detail etc. is mentioned to JP,H4-146905,A, JP,H4-261405,A, JP,H4-261406,A, JP,H5-194619,A, etc.

[0016] As a photopolymerization initiator which has photosensitivity to a near-infrared light field, it is a general formula (1), for example.

D⁺-A⁻ ... (1)

(-- among a formula, D⁺ is the methine which has photosensitivity to a near-infrared light field, Pori methine, cyanine, xanthene, OKISAJIN, thia gin, aryl methane, and a pyrylium system pigment cation, and shows A-various anions.) -- the cation color which has absorption in the near-infrared light field expressed, and general formula (2)

[Formula 1]



([Z⁺ / a near-infrared light field / the arbitrary cations which do not have photosensitivity / show and] among a formula) R¹, R², and R³ And R⁴ Independently, respectively Alkyl group, An aryl group, an aralkyl machine, an ARUKENIRU machine, an alkynyl group, a silyl machine, A heterocyclic machine, a halogen atom, a displacement alkyl group, a displacement aryl group, a displacement aralkyl machine, a displacement ARUKENIRU machine, a displacement alkynyl group, and a displacement silyl machine are shown. The photopolymerization initiator which combined the boron system compound expressed is desirable. The example of a cation color "D⁺" is shown in Table 1.

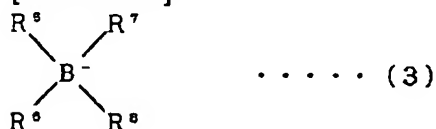
[0017]

[Table 1]

[0018] The 4th class ammonium cation which does not have photosensitivity to visible light and a near-infrared light field as an example of a cation "Z⁺", The 4th class pyridinium cation, a quinolinium cation, a diazonium cation, A tetra-ZORIUMU cation, a phosphonium cation, a sulfonium (oxo-) cation, Cations of metal, such as sodium, potassium, lithium, magnesium, and calcium, The compound which has a cation charge on oxygen atoms, such as hula BIRIUMU and a PIRANIUMU salt, (organicity), The cation of metallic compounds, such as halogen cations, such as carbonium ions, such as TOROPINIUMU and cyclo pro PIRIUMU, and iodonium, arsenic, Cobalt, palladium, chromium, titanium, tin, and antimony, etc. is mentioned. In order to decolorize the color of a cation color, even if it combines and uses this boron compound and its anion is the same, a cation needs to use different things from (D⁺).

[0019] A which is the counter anion of a cation color expressed with a general formula (1) - Although it is ions with arbitrary p-toluene SURUHONETOION, organic carboxylate ion, perchlorate ion, halide ion, etc., it is a general formula (3).

[Formula 2]



the inside of a formula, R5, R6, R7, and R8 -- respectively -- independently -- an alkyl group -- An aryl group, an aralkyl machine, an ARUKENIRU machine, an alkynyl group, a silyl machine, a heterocyclic machine, a halogen atom, a displacement alkyl group, a displacement aryl group, a displacement aralkyl machine, a displacement ARUKENIRU machine, a displacement alkynyl group, or a displacement silyl machine is shown. Especially 4 coordination boron anion expressed is desirable.

[0020] The cation color of the above-mentioned general formula (1), and A in a general formula (1) - A decomposition reaction occurs by near-infrared light by using together the boron system compound shown by a general formula (2). While the color of a cation color decolorizes, a polymerization can be started, and with the light of the conventional ultraviolet region, hardening can carry out now photo-curing also of the composites into which it went, such as difficult comparatively thick mold goods or textile materials, and a filler, early more for the high light transmittance state of near-infrared light with comparatively long wavelength. Although the color of the cation color used as a photopolymerization initiator is achromatized by the decolorization reaction, since a decolorization reaction is an irreversible reaction, the color of a cation color does not spoil the hue of a hardened material.

[0021] Although the ratio of the boron system compound shown by the cation color shown by a general formula (1) and a general formula (2) is arbitrary, the range of $10 / 1 - 1/50$ (bulk density) is desirable. In addition, in order to make a hardening reaction and the decolorization reaction of a pigment perform efficiently, it is desirable to use a little many boron system compounds, and especially the range of $1 / 1 - 1/50$ (bulk density) is desirable. In the range which the decolorization reaction of a cation color is not thoroughly performed by less than $1/1$, but the ratio of the cation color of a general formula (1) to the boron system compound of a general formula (2) may spoil the hue of a hardened material, and exceeds $1/50$ on the other hand, a boron system compound **** and sufficient polymerization reaction is not performed.

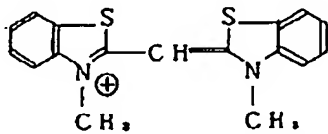
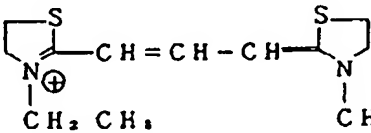
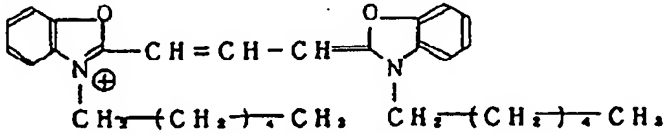
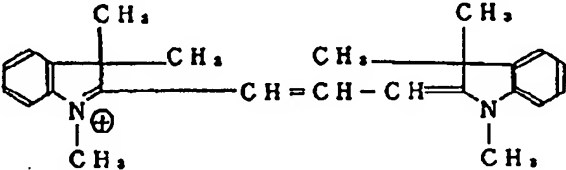
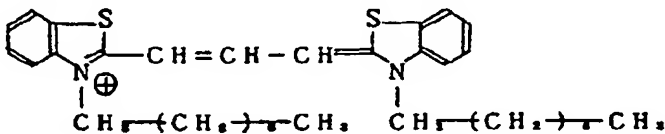
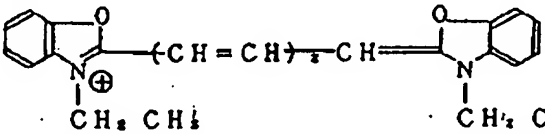
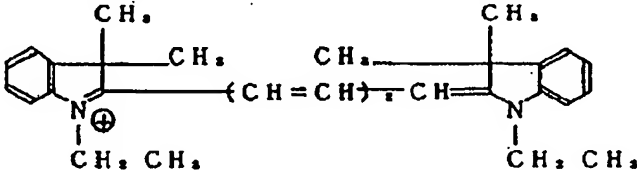
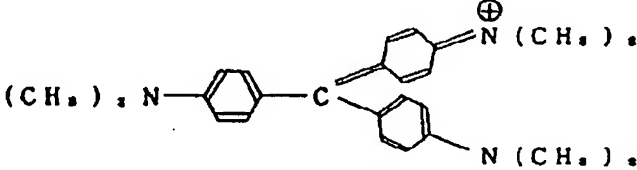
[0022] As a visible photopolymerization initiator which has photosensitivity to a visible light field For example, the well-known photoinitiator which has photosensitivity from ultraviolet radiation to a visible light field can be used. For example, 2-hydroxy 2-methyl 1-phenyl propane 1 ON (trade name Darocur 1173, Ciba-Geigy make), Mixed screw (2, 6-dimethoxybenzoyl)-2, 4, and 4-TORIMECHIRU pentyl phosphine oxide (made by Ciba-Geigy) at 75/25 (bulk density) of a rate. trade name IRUGA cure 1700 (made by Ciba-Geigy), 2, 4, and 6-TORIMECHIRU benzoyl diphenylphosphine oxide (trade name Lucirin TPO --) The BASF make, Darocur1173, and Lucirin The acyl phosphine oxide system compound which is represented in TPO by the trade name Darocur4265 mixed at 50/50 (bulk density) of a rate and which is marketed can be mentioned. Yamaoka et al., the "surface", 27 (7), 548 (1989), Sato et al. [moreover,], "The collection of the 3rd polymeric material forum summaries", N camphor quinone given in IBP18

(1994), Benzyl, methylbenzoyl diphenylphosphine oxide, Others [initiator / independent /, such as a methyl thioxan ton and bis-PENTA diphenyl CHITANIUMUJI (pentafluorophenyl), / visible photopolymerization], Organic peroxide / pigment system, a diphenyliodonium salt / pigment, biimidazole / keto compound, A hexa aryl BIMIDAZORU compound / hydrogen-donating-property compound, mercaptobenzothiazole / thio pyrylium salt, Well-known compound initiator systems, such as hexaaryl biimidazole/radical generator of a description, can be mentioned to JP,S45-37377,B besides metal Arlen / cyanine dye. As a visible photopolymerization initiator, you may use it for a 380-780nm wavelength band combining them that what is necessary is just the photopolymerization initiator system which has photosensitivity.

[0023] Also in the photopolymerization initiator which has photosensitivity, the combination of a visible light absorption cation color and a boron system compound can also be used for a visible light field as a photopolymerization initiator like the combination of the above-mentioned near-infrared photopolymerization initiator. As an example of the visible light absorption cation color used in that case, the configuration of the effective component as a cation portion of a cation color can be mentioned to Table 2. In addition, you may be ions with arbitrary p-toluene SURUHONETOION, organic carboxylate ion, perchlorate ion, halide ion, etc. as well as the photopolymerization initiator with which an anion has photosensitivity to a near-infrared light field in this case. It is the compound of 4 coordination boron anion preferably shown by a general formula (2).

[0024]

[Table 2]

番号	構 造	λ_{max} (nm)
1		428 nm
2		450 nm
3		492 nm
4		542 nm
5		568 nm
6		590 nm
7		640 nm
8		589 nm

[0025] [the amount] although the amount of the photopolymerization initiator used which combined the near-infrared photopolymerization initiator and the visible photopolymerization initiator differs in an optimum value with the class of resin etc., the class of consolidation fiber, an amount, a pigment or the class of filler, loadings, the thickness of mold goods, etc. receiving 100 polymerization parts, such as resin, generally -- 0.01 - 20 weight part -- it is 0.05 - 15 weight part preferably. In the top where the amount of the photopolymerization initiator constituent used is economically disadvantageous in the amount which a polymerization

becomes inadequate easily and exceeds 20 polymerization parts under by 0.01 weight part, physical-properties lowering of a hardened material etc. takes place.

[0026] the composition ratio of the near-infrared photopolymerization initiator in a photopolymerization initiator, and a visible photopolymerization initiator -- a bulk density -- 0.1 / 5-5 / 0.1 -- it is 0.5 / 5 - 5/0.5 preferably. Hardening of the constituent which visible light cannot penetrate easily is easy to become inadequate, when the penetrable outstanding near-infrared light field has too few ratios of the near-infrared photopolymerization initiator which has photosensitivity than this range, and when there are too few ratios of a visible photo-curing agent than this range, hardening takes time. When a near-infrared photopolymerization initiator and a visible photopolymerization initiator have too more those ratios than this range, in an economically disadvantageous top, physical-properties lowering of a hardened material etc. takes place.

[0027] When using the boron system compound of the cation color of a general formula (1), and a general formula (2) which is the example as a near-infrared photopolymerization initiator, the composition ratio is arbitrary, but the range of 10 / 1 - 1/50 is desirable at a bulk density. In order to make a hardening reaction and the decolorization reaction of a pigment perform efficiently, it is desirable to use a little many boron system compounds, and especially the range of 1 / 1 - 1/50 is desirable. The ratio of the cation color of a general formula (1) to the boron system compound of a general formula (2) is 1/1. In the following, the decolorization reaction of a cation color is not performed thoroughly, in the range which may spoil the hue of a hardened material and exceeds 1/50 on the other hand, a boron system compound **** and sufficient polymerization reaction is not performed.

[0028] In this invention, the beam of light of a 780-1200nm wavelength zone is indicated to be near-infrared light, and the beam of light of a 380-780nm wavelength zone is indicated to be visible light. A halide lamp, a xenon lamp, a near-infrared light lamp, a sodium lamp, a halogen lamp, an incandescent lamp, a positive glow lamp, sunlight, etc. can be used that what is necessary is just the light source which gives off the light of a 380-1200nm wavelength zone as a light source used for the shaping method of this invention. Furthermore, it can also be used combining these various lamps. Moreover, [in order to obtain a earlier cure rate, the light of the field of the high short wavelength of energy ranking is effective, but] When fiber reinforcement which cannot penetrate light of a short wavelength field easily, such as carbon fiber and an aramid fiber, a pigment, a filler, etc. are used when the thickness of a resin composition object is thick or, it is hard to carry out complete cure of the rear face. In this case, the exposure of light with much distribution to a long wavelength field on the wavelength of 380nm or more is effective, and the activity of a halogen lamp, a near-infrared light lamp, an infrared lamp, etc. is desirable.

[0029] What is necessary is to be generally unable to specify, since it changes as irradiation

Wavelengths

time with the output of light sources, such as effective wavelength of a light source, and a lamp, an irradiation range, the thickness of a constituent, and amounts of packing, but just to make it it have been 0.05 hours or more preferably for 0.01 hours or more.

[0030] In the filament-winding-moulding method of this invention By using the photopolymerization nature catalyst which has photosensitivity for visible light and/or near-infrared light, and irradiating the visible light which contains visible light and/or near-infrared light after termination of a winding, incidental facilities, such as heating apparatus, are not needed but it can harden in a short time. A steep shaping SAIKU rise can be carried out and it excels in profitability. Since hardening does not advance unless an optical exposure in particular is carried out, if it shades, it will be working life's long resin composition object, and the operation stabilized by separating a winding and a hardening process is attained. Moreover, it is possible to harden also in the constituent which could solve aggravation of the work environment accompanying volatilization of a reactive monomer, and was filled up with various fiber, and since a Plastic solid can be hardened even if it does not use the light source which has danger in human bodies, such as ultraviolet radiation, further, it is the shaping method that safety is also high.

[0031]

[Example] According to the example and comparative example which are shown below, although the content of this invention is explained in detail, a weight basis is shown the "part" in each example and a comparative example, and "%."

(Example 1) vinyl ester resin [trade name RIPOKISHI R-802:Showa High Polymer Co., Ltd. make]:100 copy -- 1, 1, 5, 5-tetrakis (p-diphenyl aminophenyl)-2, and 4 -- below : IRB by - pentadienyl triphenyl n-butyl borate [Showa Denko K.K. omits. : Near-infrared light absorption cation color]:0.1 copy and below : by tetra-n-buthylammonium-triphenyl-n-buthyl-borate [Showa Denko K.K. abbreviate to P3B. Boron Compound]: Photopolymerization initiator] which has photosensitivity to the near-infrared light field which 0.5 copy [IRB/P 3B combined, acyl phosphine oxide system photopolymerization initiator [trade name which has photosensitivity from ultraviolet radiation to a visible light field The product made from RUSHIRIN TPO:BASF and Following TPO are called.]: Infiltrate into glass roving [4026TX:Nittobo Co., Ltd. make] what mixed the 2.0 copy, and become glass-roving content 50vol%. The winding was performed so that fiber might serve as one way by mandrel rotating-speed 24 revolution per minute, until thickness fully became a plate-like mandrel with 20mm except for excess resin about the glass roving into which resin sank after that. 2kW halide-lamp [trade-name DINA beam 2:Toshiba Lighting & Technology [Corp.] make which is the light source including a 380-1200nm wavelength zone after termination of a winding while rotating a mandrel by rotating-speed 24 revolution per minute: Call a lamp 1 below. When the optical exposure was carried out in the distance of 1m using], it hardened in 60 minutes. The highest temperature on

the back became 42 degrees C. JIS When Barcol hardness by K-6911 was measured with 934-1 type and flexural strength was also measured, Barcol hardness and flexural strength are in a practical use level, and there was no difference of a rear surface. The result is shown in Table 3.

[0032] (Comparative example 1) Although the completely same operation as an example 1 was performed except using what mixed the TPO:2.0 copy for a vinyl ester resin and trade name RIPOKISHI R-802 [Showa High Polymer Co., Ltd. make]:100 copy, even if it carried out the optical exposure for 120 minutes, hardening on the back was not completed. The highest temperature on the back became 55 degrees C.

[0033] (Example 2) It is from IRB:0.1 copy, P3B:0.5 copy, and ultraviolet radiation to a visible light field to unsaturated polyester resin [trade name G-200:Showa High Polymer Co., Ltd. make]:100 copy. The acyl phosphine-oxide system photopolymerization initiator [trade-name IRUGA cure 1700 which has photosensitivity: Call the Ciba-Geigy make and the following I-1700. mixing]:2.0 copy -- further -- gray pigment [-- trade name RIGORAKKU collar RC843 gray (the Showa High Polymer Co., Ltd. make -- [what mixed the]:0.5 copy)] Until thickness becomes a plate-like mandrel with 10mm about the glass roving into which it was made to sink into glass roving [4026TX:Nittobo Co., Ltd. make], and the resin which glass-roving content fully made about 50 vol(s)% except for excess resin after that sank The winding was performed so that fiber might serve as one way by mandrel rotating-speed 24 revolution per minute. After termination of wine DEILINGU, rotating a mandrel by rotating-speed 24 revolution per minute, when the optical exposure was carried out using the lamp 1, it hardened in 40 minutes. The highest temperature on the back became 39 degrees C. JIS When Barcol hardness by K-6911 was measured with 934-1 type and flexural strength was also measured, Barcol hardness and flexural strength are in a practical use level, and there was no difference wrong side out. The result is shown in Table 3.

[0034] (Comparative example 2) Although the completely same operation as an example 2 was performed except having used what mixed I-1700:2.0 copies for the unsaturated polyester resin [trade name G-200:Showa High Polymer Co., Ltd. make]:100 copy, even if this constituent carried out the optical exposure for 80 minutes, hardening to a rear face of it was not completed. The highest temperature on the back became 43 degrees C.

[0035]

[Table 3]

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2
樹 脂	R-802	R-802	G-200	G-200
顔 料	-	-	RC843ブルー	RC843ブルー
繊維材料	ガラス ロービング	ガラス ロービング	ガラス ロービング	ガラス ロービング
開 始 剤	IRB/P3B /TP0	TP0	IRB/P3B/ I-1700	I-1700
厚さ (mm)	20	20	10	10
光 源	メタルハライド	メタルハライド	メタルハライド	メタルハライド
照 射 時 間 (分)	60	120	40	80
裏面温度 (℃)	42	55	39	43
曲げ強度 (MPa)	630	測定不能	690	測定不能
曲げ弾性率 (GPa)	31	測定不能	30	測定不能
BH (表/裏)	55/56	50/測定不能	56/55	22/測定不能

[0036] To vinyl ester resin [trade name RIPOKISHI H-630: Showa High Polymer Co., Ltd. make]: 100 copy, IRB: 0.1 copy, (Example 3) what mixed P3B: 0.5 copy and I-1700: 1.0 copies -- carbon roving [trade name [] -- a trading card -- [it is made to ** to] by T300B: 6000-50B: Toray Industries, Inc., and] As carbon roving content fully becomes 50vol% except for excess resin after that, until thickness becomes a plate-like mandrel with 2mm about the glass roving into which resin sank The winding was performed so that fiber might serve as one way by mandrel rotating-speed 24 revolution per minute. After termination of a winding, rotating a mandrel by rotating-speed 24 revolution per minute, when the optical exposure was carried out in the distance of 1m using the lamp 1, it hardened in 40 minutes. The highest temperature on the back became 40 degrees C. JIS When Barcol hardness by K-6911 was measured with 934-1 type, the difference of the rear surface did not have Barcol hardness and it was a practical use level. The result is shown in Table 4.

[0037] (Comparative example 3) Although the completely same operation as an example 3 was performed except having used only the lamp 1 for using what mixed I-1700:1.0 copies for vinyl ester resin [trade name RIPOKISHI H-630:Showa High Polymer Co., Ltd. make]:100 copy, and an optical exposure, even if it carries out an optical exposure for 80 minutes Hardening on the back was not completed. The highest temperature on the back became 43 degrees C.

[0038] (Example 4) [vinyl ester resin [trade name RIPOKISHI R-808:Showa High Polymer Co., Ltd. make]:100 copy] Photopolymerization Initiator IRB: 0.1 copy, P3B : [what mixed 0.5 copy and I-1700:1.0 copies] It is made to sink into aramid roving [trade name TEKUNORA T-240:Teijin, Ltd. make]. Until thickness becomes a plate-like mandrel with 3mm by mandrel rotating-speed 24 revolution per minute about aramid roving into which the resin with which it was made for aramid roving content to fully become 50vol% except for excess resin after that sank The winding was performed so that fiber might serve as one way. After termination of a winding, rotating a mandrel by rotating-speed 24 revolution per minute, when the optical exposure was carried out in the distance of 1m using the lamp 1, it hardened in 30 minutes. The highest temperature on the back became 41 degrees C. JIS When Barcol hardness by K-6911 was measured with 934-1 type, the difference of a rear surface does not have Barcol hardness and it suited the practical use level. The result is shown in Table 4.

[0039] (Comparative example 4) Although the completely same operation as an example 4 was performed except having used only the lamp 1 for using what mixed I-1700:1.0 copies for vinyl ester resin [trade name RIPOKISHI R-808:Showa High Polymer Co., Ltd. make]:100 copy, and an optical exposure, even if it carries out an optical exposure for 80 minutes Hardening to a rear face was not completed. The highest temperature on the back became 45 degrees C.

[0040]

[Table 4]

	実施例 3	比較例 3	実施例 4	比較例 4
樹 脂	H-630	H-630	R-808	R-808
顔 料	-	-	-	-
繊維材料	カーボン ロービング	カーボン ロービング	アラミド ロービング	アラミド ロービング
開 始 剤	IRB/P3B/ I-1700	I-1700	IRB/P3B/ I-1700	I-1700
厚さ (mm)	2	2	3	3
光 源	メタハライド	メタハライド	メタハライド	メタハライド
照射時間 (分)	40	80	40	80
裏面温度 (℃)	40	43	41	45
曲げ強度 (MPa)	1430	測定不能	570	測定不能
曲げ弾性率 (GPa)	93	測定不能	43	測定不能
BH (表/裏)	65/66	38/測定不能	55/56	26/測定不能

[0041]

[Effect of the Invention] This invention infiltrates the unsaturated polyester resin and/or vinyl ester resin (B) containing a photopolymerization initiator (A) into textile materials (C), performs the optical exposure including visible light and a near-infrared light field after winding shaping, and is the filament-winding-moulding method to stiffen. In spite of being able to use a light source with the high degrees of safe, such as a halide lamp which can be obtained easily, a halogen lamp, and sunlight, without using the ultraviolet radiation which has an adverse effect in a human body as a light source and being able to harden promptly enough with this light, if it shades, it will be working life's stable long resin composition object. moreover, the thing for which the visible light and near-infrared light which are farther [than ultraviolet radiation] excellent in permeability are irradiated when the unsaturated polyester resin or vinyl ester resin constituent with which it was alike, and with which textile materials, the pigment, the filler, etc. were blended is used, or even if it is the Plastic solid of a thick material It can harden in

ordinary temperature, and a peroxide system polymerization initiator can be used, and the hard Plastic solid more than equivalent can be acquired as compared with the time of carrying out heating hardening. In addition, even if it carries out a winding immediately after sinking in, back sinking in advances at time until it irradiates the inside of a winding, and light, and it becomes the ingredient which fully sank in, and a hardening reaction is fully performed. Furthermore, it is since vaporization of the reactive monomer in a unsaturated polyester resin or a vinyl ester resin can be low suppressed since it can harden in ordinary temperature. Aggravation of a work environment being prevented and productivity are high, and it is the outstanding shaping method which can hold down total cost low from the place where there is also little consumption of energy at and it ends.

[Table 1]

番号	構造	λ_{max} (TMPT)
1		820 nm
2		830 nm
3		822 nm
4		768 nm
5		748 nm
6		785 nm
7		828 nm

[Table 1]

つづき

番号	構 造	λ_{max} (TMPT)
8		787 nm
9		819 nm
10		1080 nm

λ は吸収波長を表わす。Phはフェニル基を表わす。

TMPTはトリメチロールプロパントリメタクリレートを表わす。

[Translation done.]